



Oxyhydratisierende Spaltung von n-Buten zu Essigsäure

B. Kubias¹, B. Jacobi², M. Fait², C. Rüdinger³, R. Bogner³, H.-J. Eberle³



¹ Abteilung Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der MPG, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin, Deutschland

http://www.fhi-berlin.mpg.de

² Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof, R.-Willstätter-Str. 12, D-12489 Berlin, Deutschland

³ Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, Zielstattstr. 20, D-81439 München, Deutschland

Einleitung: Die beim Cracken von Naphtha als Nebenprodukte anfallenden n-C₄-Kohlenwasserstoffe (Raffinat II, 80 % n-Buten, 20 % n-Butan) werden bisher kaum chemisch genutzt. Ein kürzlich von der Wacker Chemie entwickeltes Kreisgasverfahren ermöglicht es, beide Substrate in ca. 70 %iger Ausbeute durch oxyhydratisierende Spaltung (OHS) in Essigsäure (ES) umzuwandeln. Dieser neue Prozess arbeitet bei Drücken von ca. 10 bar und Temperaturen von ca. 200 °C in Gegenwart von größeren Wasserdampfkonzentrationen und eines VO_x/TiO₂-Katalysators [1].

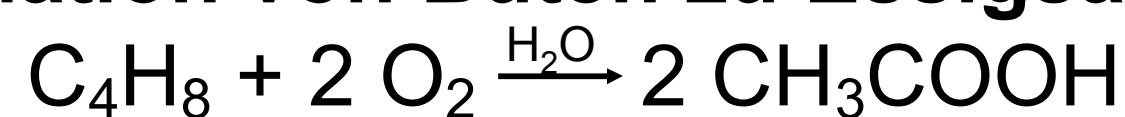
Das **Ziel** unserer Untersuchungen bestand darin, die Kenntnisse über die OHS-Titelreaktion zu vertiefen und durch Optimierung von Reaktionsführung und Ableitung von Struktur-Wirkungsbeziehungen Voraussetzungen für eine Verbesserung von Katalysator und Verfahren zu schaffen. Dazu wurden die Katalysatorzusammensetzung (Träger: Anatas, Al₂O₃), V-Gehalt (1,1 – 14 Ma.-%), Dotierelemente (Sb, Mo) und Reaktionsbedingungen {T, p; c(H₂O)} variiert.

Ausgangspunkt

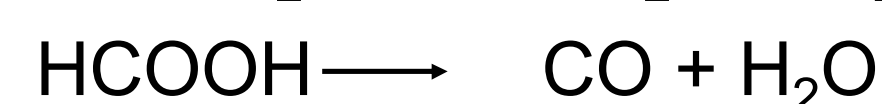
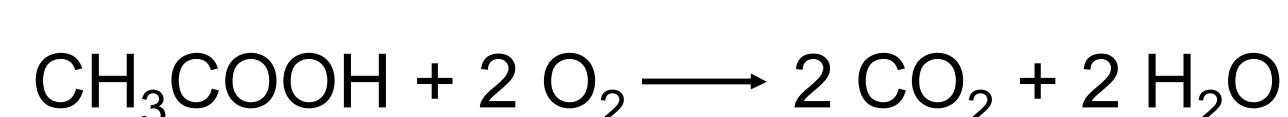
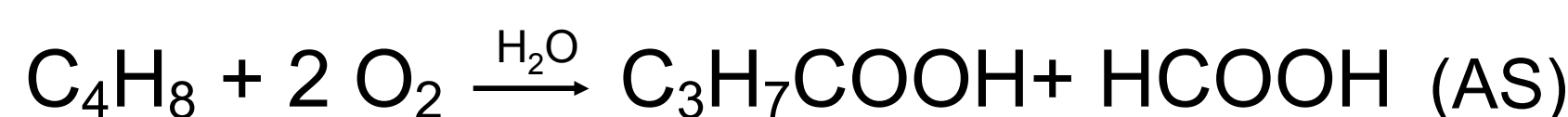
Warum OHS zur Produktion von ES?

Günstigere Produktionskosten bei Anlagen kleinerer und mittlerer Kapazität im Vergleich zum Methanol-Carbonylierungsverfahren

Oxidation von Buten zu Essigsäure (ES):



Nebenreaktionen:



Mechanismus-Vorstellungen:

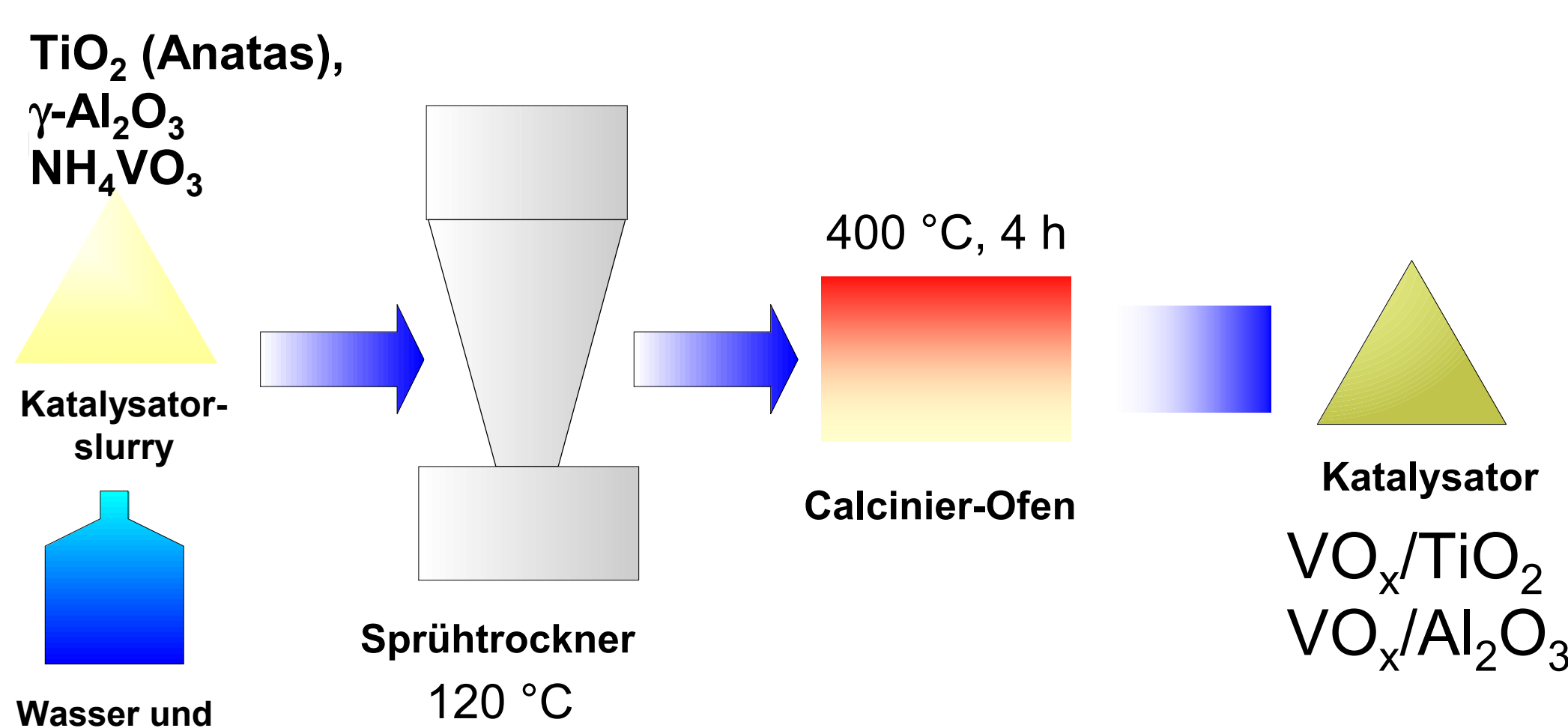
Wasseranlagerung an ein durch Protonierung entstandenes Carbeniumion unter Bildung von sek. Butanol = Kennzeichen der Oxyhydratisierung (OH), Oxidation von sekundärem Butanol zu Methylalketon mit anschließender oxidativer Spaltung (OHS) in Acetaldehyd (AA) und ES, Weiteroxidation von AA zu ES [2]

Alternative [3]: Oxidation des Carbeniumions ohne Eintritt von Wasserdampf

Untersuchungsmethodik:

Durch Variation von Druck und Temperatur sowie von Aktivierungskomponenten und Träger wird versucht, Bedingungen für eine Verbesserung der Katalysatorleistung und des Verfahrens zu finden.

Katalysator-Präparation



Katalysator-Charakterisierung

Proben (ausgew. Bsp.)	Träger	Gehalt/ V	Ma.-% Mo	Sb	S _{BET} / m ² g ⁻¹
A	TiO ₂	6,08	–	–	79
B	TiO ₂	5,13	1,71	–	77
C	TiO ₂	4,19	–	9,53	74
D	Al ₂ O ₃	6,60	–	–	55

Katalyse-Testbedingungen

Edukt	1-Buten	c [%]
-Splitt	1,25 – 2,5 mm	C ₄ H ₈ 1,9
	1 ml = 0,7 g (TiO ₂ -Tr.)	O ₂ 9,2
-Menge	6 ml = 3,5 g (Al ₂ O ₃ -Tr.)	H ₂ O 24,4
	1 – 17 bar	N ₂ 64,7
	144 – 210 °C	
	NPT) 200 – 3760 h ⁻¹	

Reaktionsführung/Analytik

Reaktionsführung:

- Integrierte 2-Reaktor-Normaldruck-/Druckanlage
- Einmaliger Durchgang

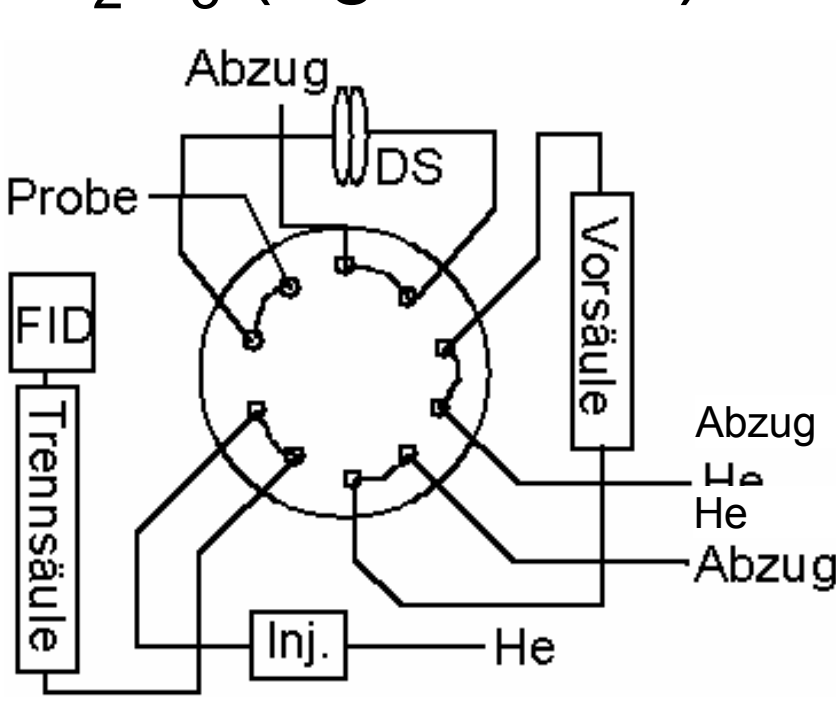
on line-gaschromatographische Trennung von

n-Butene/Butadien Wasser, Oxygenate

Vorsäule: CP-WAX 52 CB DF 0,50 (Varian) **Trennsäule:** Stabilwax-DA (Restek)

Chrompack, Trennung der Butene von Wasser und Oxygenaten)

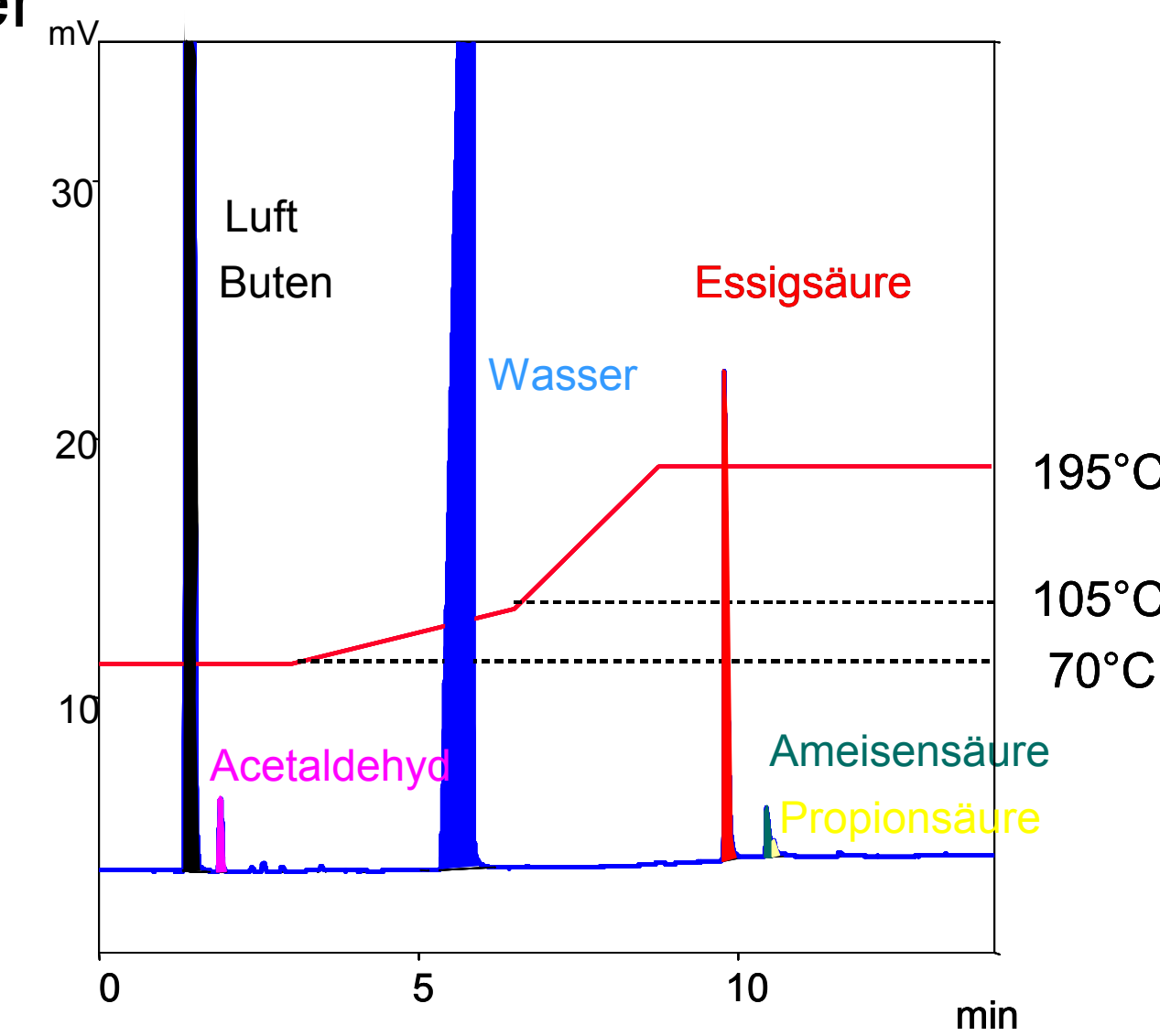
Trennsäule: HP-Plot Al₂O₃ (Agilent/HP)



Säulenschaltung zur GC-Buten-Analyse

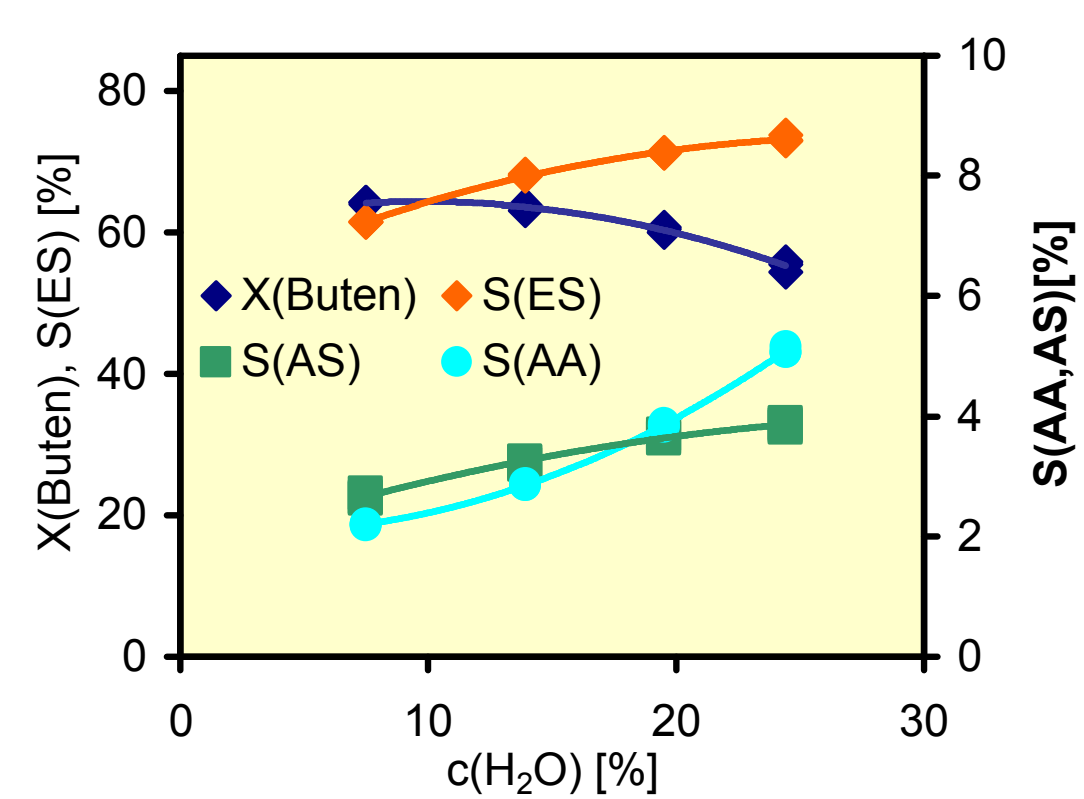
• **Nichtdispersive IR-Photometrie:** CO/CO₂

• **Festelektrolyt:** O₂ (O₂-Konzentration als Steuerparameter: > 3 % im getrockneten Reaktionsgas)



Musterchromatogramm (WLD-Nachweis)

Einfluss von Wasserdampf



0,7 g = 1 ml Probe C, 7 bar, GHSV (NPT): 3760 h⁻¹

Zunehmender Wassergehalt im Edukt bewirkt:

- Abnahme der Aktivität
- Zunahme der ES-, AS, AA-Selektivität

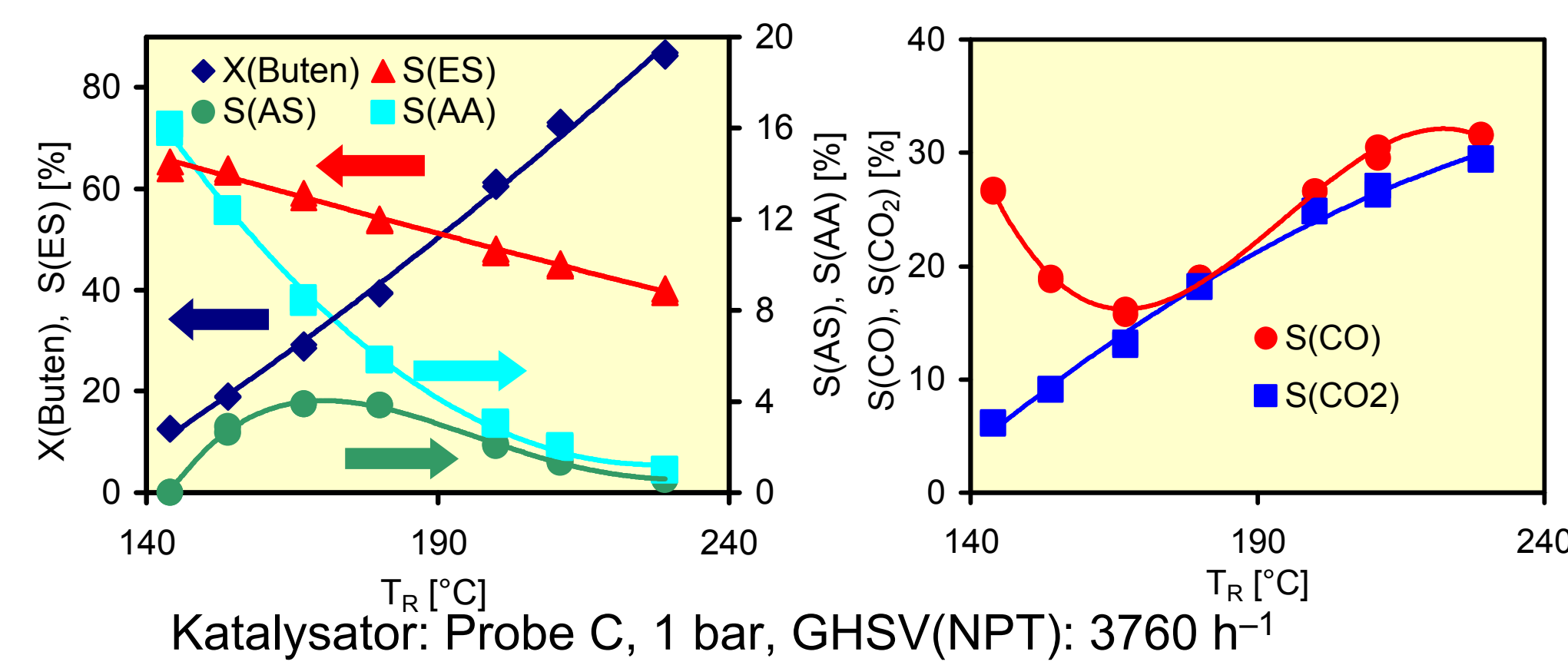
Einfluss von Dotierelementen und Trägermaterial

Dotierelement	Katalysator	S(ES)	S(AA)	S(AS)	T
„ohne“	A (TiO ₂)	54	7	6	155
Mo	B (TiO ₂)	55	12	6	155
Sb	C (TiO ₂)	65	15	1	148
Sb	D (Al ₂ O ₃)	46	15	1	185

S (%) und T (°C) bei 15 % Buten-Umsatz, p = 1 bar

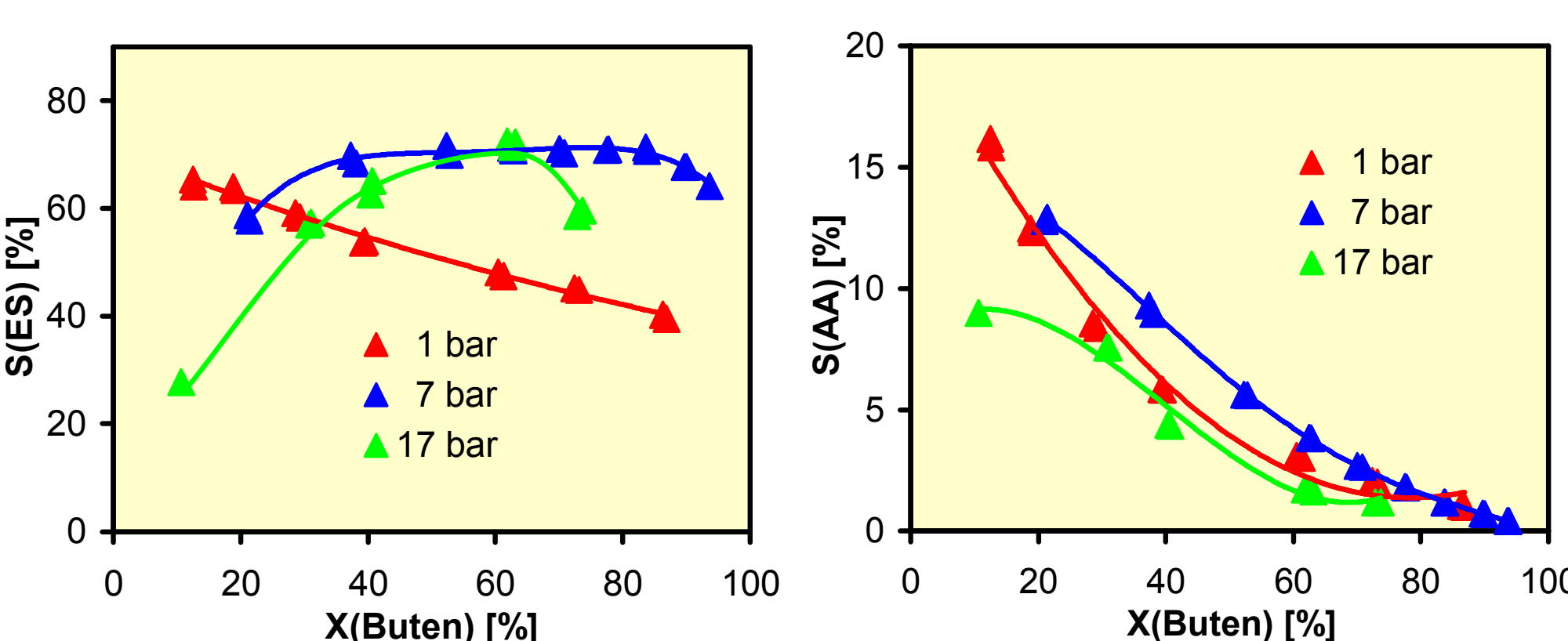
- Zunahme der ES- und AA-Selektivität in der Reihenfolge „ohne“ < Mo < Sb
- V-Gehalt ≥ 6 % erforderlich für hohe Katalysatorleistung
- VO_x/Al₂O₃ weniger aktiv und selektiv als VO_x/TiO₂

Normaldruck



- Abnahme der ES- und AA-Selektivität mit steigender Temperatur
- Maximum der AS-Selektivität bei X(Buten) = 30 %
- Zusammenhang zwischen S(ES) und S(CO₂) bzw. S(AS) und S(CO) ~ Konsekutivreaktionen

Überdruck



- Druckeffekt auf ES-Selektivität als f(X) (s. links): **Normaldruck:** kontinuierliche Verringerung der S(ES) **Überdruck:** Durchlaufen eines Maximums
- Geringer Druckeffekt auf AA-Selektivität (s. rechts)

Schlussfolgerungen

1. Reaktionsführung

- **Einfluss des Druckes:**
 - Unterdrückung der ES-Totaloxidation
 - ES-Ausbeutesteigerung
 - AA wird als Intermediat vollständig zu ES oxidiert

2. Variation der Katalysatorzusammensetzung

- VO_x-Gehalt auf TiO₂: mindestens 6 Ma.-% notwendig für Ausbildung der katalytisch optimal wirksamen VO_x/TiO₂-Oberflächenstruktur
- Dotierung mit geeigneten Oxiden, wie z.B. Sb₂O₃, vergrößert Aktivität und erhöht Selektivität und Ausbeute von ES

3. Variation des Trägermaterials

- Redox-aktiver Anatas-TiO₂: Max. S(ES): 72 % (X = 80 %, 190 °C, 7 bar)
- Redox-inaktives Al₂O₃: Max. S(ES): 50 % (X = 9 %, 170 °C, 1 bar)
- TiO₂ besser geeignet als Al₂O₃

Literatur

- [1] DE 19649426, 4.6.1998, Consortium für elektrochemische Industrie.
- [2] T. Seiyama, K. Nita, T. Maehara et al., J. Cat. **49** (1977), 164.
- [3] K. Kaneko, T. Hoshino, S. Wada, Bull. Jap. Petrol. Inst. **16** (1974) 24.

Diese Arbeit wurde vom BMBF (FKZ 03C0323B) gefördert. M. Scolari wird für die Präparation von Katalysatoren gedankt.